

SVERIGE

(12) PATENTSKRIFT

(13) C2

(11) 515 972

(19) SE

(51) Internationell klass 7  
D21C 11/06
**PATENT- OCH  
REGISTRERINGSVERKET**

(45) Patent meddelat 2001-11-05  
 (41) Ansökan allmänt tillgänglig 1995-09-17  
 (22) Patentansökan inkom 1995-03-15  
 (24) Löpdag 1995-03-15  
 (62) Stamansökans nummer  
 (88) Internationell ingivningsdag  
 (86) Ingivningsdag för ansökan om europeisk patent  
 (83) Deposition av mikroorganism

(21) Patentansöknings-  
nummer 9500903-1

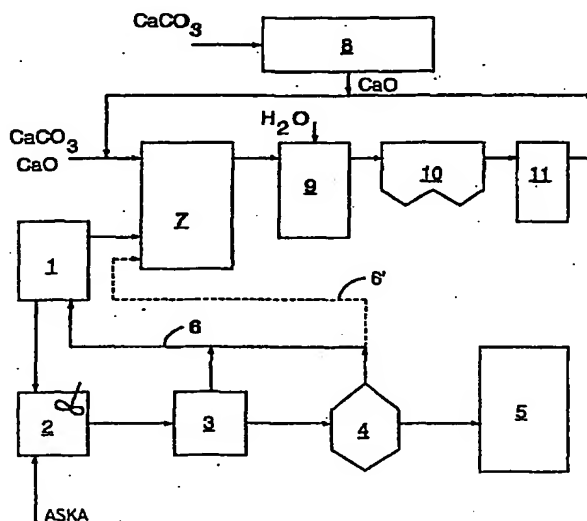
Ansökan inkommen som:

☒ svensk patentansökan  
 fullföljd internationell patentansökan  
 med nummer  
☐ omvandlad europeisk patentansökan  
 med nummer

(30) Prioritetsuppgifter  
1994-03-16 FI 941236

- (73) PATENTHAVARE Tampella Power OY, Tammerfors FI  
 (72) UPPFINNARE Paavo Hyöty, Tammerfors FI, Kari Kuukkanen, Nokia FI  
 (74) OMBUD Albihs Stockholm AB  
 (54) BENÄMNING Förfarande och reglering av förhållandet svavel till natrium i en sulfatmassafabrik  
 (56) ANFÖRDA PUBLIKATIONER:  
 FI B 81 140 (D21C 11/04), US A 5 246 680 (B01D 53/50)  
 (57) SAMMANDRAG:

Förfarande för reglering av förhållandet svavel till natrium i en sulfatmassafabrik, i vilket förfarande svavel separeras från kemikaliecirkulationen i form av svavelhaltiga luktgasar. Enligt uppfinningen leds luktgaserna till förbränning i en förbränningspanna (7) i massafabriken och de neutraliseras genom att i en mesaugn (8) framställd kalciumoxid tillförs förbränningspannan (7) från mesaugnen.



Best Available Copy

Uppfinningen avser ett förfarande för reglering av svavelhalten i en sulfatmassafabrik, i vilket förfarande svavel avlägsnas från svartlut i form av därifrån i samband med behandlingen av svartluten avgående svavelhaltiga luktgaser, vilka förbränns efter avskiljningen.

Vid framställning av sulfatmassa behandlas ved med koklut, varvid ligninet i veden löses i luten och cellulosafibreerna frigörs. Efter kokningen avskiljs cellulosafibreerna från luten, varvid den ligninhaltiga svartluten återförs till behandlingen och kemikaliecirkulationen. Svartluten koncentreras först genom att vatten avdunstar från den, varefter den koncentrerade svartluten förbränns i en sodapanna. En som resultat av förbränningen erhållen saltsmälta, som innehåller huvudsakligen  $\text{Na}_2$  och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , upplöses i vatten, så att grönlut erhålls. Grönluten kausticeras med osläckt kalk eller kalciumoxid, vilket resulterar i bildande av vitlut och  $\text{CaCO}_3$  eller kalciumkarbonat. Vitluten återförs till massakoket och kalciumkarbonatet leds till en mesaugn, där det återkalcineras till vid kausticering erforderlig kalciumoxid.

Svavel från bl.a. svavelsyra använd vid såpspjälkning tillförs kemikaliecirkulationen och sulfatmassaprocessen. En del av svavlet avlägsnas vanligen tillsammans med rökgaserna i form av svaveldioxid och en del blir kvar i kemikaliecirkulationen. Av miljöskäl söker man minska mängden svavelföreningar som avgår med rökgaserna t.ex. med hjälp av en skrubber, varav följer att mera svavel samlas i kemikaliecirkulationen, eftersom den från skrubbern kommande lösningen, som absorberat svavel, återförs vanligen till kokvätskan. Man kan minska mängden svavelföreningar i rökgaserna på många olika sätt. Ett sätt är att höja svartlutens torrämneshalt. Svavelföreningar finns förutom i rökgaserna även i de på massafabriken i olika skeden avgående luktgaserna och expansionsgaserna i en tilläggskoncentrator. Dylika svavelföreningar är bl.a.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_2\text{HS}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{S}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ . Dessa luktgaser förbränns i allmänhet antingen i en särskild luktgaspanna eller i en mesaugn. Som ett resultat av förbränningen bildas i luktgaspannan svaveldioxid som måste avskiljas från rökgaserna från luktgaspannan med en separat skrubber. Då luktgaser förbränns i mesaugnen är en

separat luktgasbrännare nödvändig. Dessutom försämrar svavlets och kalkens reaktioner mesaugnens kalcineringsprocess.

Man har sökt avlägsna svavel ur sulfatmassaprocessen genom användning av den i samband med mesaförbränningen uppstående restkalken. Detta har förverkligats så att svaveldioxiden från luktgasförbränningen behandlas med en NaOH-lösning, varefter den bildade natriumbisulfiten behandlas med kalciumoxid och resultatet är fast kalciumsulfid och kalciumsulfat. Detta i FI-patentansökan 920531 visade, s.k. dubbelalkaliförfarande är synnerligen komplicerat och svårt att tillämpa i praktiken.

Föreliggande uppfinning avser att åstadkomma ett förfarande, i vilket svavel kan avlägsnas från kemikaliecirkulationen i en massafabrik så att svavel/natriumförhållandet kan upprätthållas på önskad nivå. Förfarandet enligt uppfinningen kännetecknas av att luktgaserna i samband med förbränningen av svartlut leds till förbränning i en förbränningspanna i massafabriken, att i en mesaugn framställd kalciumoxid tillförs förbränningspannan från mesaugnen i en sådan mängd att åtminstone de av luktgaserna bildade svavelföreningarna och kalciumoxiden reagerar till kalciumsulfid och -sulfat, varigenom de kan separeras från rökgaserna som torra dammliknande reaktionsprodukter.

Den väsentliga idén med uppfinningen är att luktgaser innehållande olika svavelföreningar leds till förbränning i förbränningspannan samtidigt som kalciumoxid, som binder de i pannan under förbränningen bildade svavelföreningarna till en fast, i dammform separerbar reaktionsprodukt, förs till förbränningspannan från mesaugnen. Enligt en föredragen utföringsform av uppfinningen leds de svavelföreningar innehållande luktgaserna först till en indunstningsanläggning och först därefter till förbränningspannan, varvid värmeenergin i svavelföreningarna kan återvinnas vid indunstningen.

En fördel med förfarandet enligt uppfinningen är att man vid avsvavlingen kan utnyttja anordningar och material som redan finns i en massafabrik, varvid inga särskilda tillägsanordningar behövs. En ytterligare fördel är att förfarandet är enkelt och lätt att tillämpa i existerande massafabriker samt att investeringskostnaderna är låga.

I det följande beskrivs uppfinningen närmare med hänvisning till bifogade ritningar, där

figur 1 visar schematiskt ett förfarande enligt uppfinningen i form av ett blockdiagram,

figur 2 visar en annan utföringsform av förfarandet enligt uppfinningen i form av ett blockdiagram och

figur 3 visar en tredje utföringsform av uppfinningen.

I figurena 1, 2 och 3 visas schematiskt en massakokningsprocess till de delar som är nödvändiga för att beskriva uppfinningen. För övrigt är sulfatmassakokningsprocessen i sig allmänt känd och självklar för fackmannen och skall därför inte beskrivas närmare. Vidare använder figurena 1 - 3 en och samma numrering av processtegen, vilka förklaras huvudsakligen i samband med figur 1. I samband med beskrivningen av de övriga figurerna förklaras de närmare enbart om det är ofrånkomligt med tanke på den ifrågavarande utföringsformen.

I figur 1 visas en indunstningsanläggning 1, dit svartlut matas för att avlägsna vatten ur den och sålunda koncentrera svartluten. Efter indunstningen förs svartluten till en blandningsbehållare 2, där aska blandas i den. Från blandningsbehållaren 2 förs svartluten vidare till ett sista koncentreringssteg 3, där svartlutens torrämnehalt vid ett tryck högre än atmosfärtrycket och en temperatur över 100 °C kan höjas t.o.m. till över 80 %. Från det sista koncentreringssteget 3 förs svartluten till ett expansionskärl 4, där den får svälla, varvid vattenånga och svavelhaltiga gaser kan ytterligare avlägsnas från den. Från expansionskärl 4 förs svartluten till en sodapanna 5, där den förbränns för tillvaratagning av kemikalier.

Ånga och luktgaser, som avlägsnas från det sista koncentreringssteget 3 och expansionskärl 4, kan ledas längs en kanal 6 till indunstningsanläggningen där deras värmeenergi kan utnyttjas för indunstning av svartluten. Ångorna och de däri ingående luktgaserna kan även föras direkt till förbränningspannan såsom visas med den streckade linjen 6'. På liknande sätt förs de från indunstningsanläggningen 1 kommande luktgaserna till förbränning i förbränningspannan 7, varvid svaveloxider, huvudsakligen svaveldioxid, bildas av gaserna i förbränningspannan 7. Förbränningspannan 7 kan vara en förbränningspanna av vilken som helst typ. Dylika är bl.a. cirku-

lerande fluidbäddpannor, fluidbäddpanna eller rosteldade pannor, där bark eller annat lämpligt på massafabriken rikligt tillgängligt bränsle förbränns.

De i förbränningspannan 7 bildade svaveloxiderna kan avlägsnas på olika sätt, varvid, enligt en utföringsform av uppfinningen, i mesaugnen 8 framställd kalciumoxid och vid behov även separat kalciumkarbonat tillförs förbränningspannan 7, så att oxiderna som uppstått vid förbränningen av det med bränslet och luktgaserna inkomna svavlet kan avlägsnas. Kalciumoxiden eller den vid förbränning av kalciumkarbonatet bildade kalciumoxiden reagerar partiellt med svaveloxiderna i förbränningspannan 7, vilket resulterar i bildande av kalciumsulfid eller kalciumsulfat. Från förbränningspannan 7 övergår dessa tillsammans med rökgaserna t.ex. till en separat avsvavlingsreaktor 9, där vatten införs i rökgaserna. Härvid hydratiseras den i pannan oreagerade kalciumoxiden till kalciumhydroxid och den reagerar samtidigt aktivt med de resterande svaveloxiderna. Den med rökgaserna från avsvavlingsreaktorn 9 avgående dammliknande reaktionsprodukten separeras med hjälp av ett elektriskt filter 10, och resten av rökgaserna kan vid behov ledas till en gasskrubber 11, där de tvättas med en NaOH-lösning och förs vidare till skorstenen.

Den väsentliga tanken med uppfinningen är uttryckligen den att luktgaserna från alla processteg förs till förbränningspannan för förbränning och de därav bildade svaveloxiderna avlägsnas från rökgaserna genom att i mesaugnen framställd kalciumoxid tillförs förbränningspannan. Härvid kan luktgasernas värmeenergi utnyttjas på olika sätt, och dessutom kan man i processen direkt utnyttja i massafabriken annars bildade material dvs. kalciumoxid. Således blir en särskild luktgaspanna onödig, och mesaugnens förbränningsprocess behöver inte heller störas för avsvavling, eftersom den för neutralisering av svavel erforderliga kalken tas från mesaugnen först efter mesabränningen och inga material som kan störa processen införs.

Figur 2 i sin tur visar en utföringsform av uppfinningen som avviker från den i figur 1 visade enbart när det gäller den efter förbränningspannan 7 kommande delen. I denna utföringsform blandas den från mesaugnen 8 erhållna kalciumoxiden i en separat blandningsbehållare 12 med vatten, så att kalciumhydroxid erhålls. Kalciumhydroxidlösningen i sin tur leds till gasskrubbern 11, dit även rökgaserna från förbränningspannan 7 förs. I denna tillämpning lyckas man avlägsna rökgasdammet

tillsammans med kalciumhydroxidlösningen, varvid ett separat dammfilter enligt figur 1 blir onödigt. Efter skrubbern kan rökgaserna ledas direkt till skorstenen.

I figur 3 visas en tredje utföringsform av uppfinningen, i vilken ett separat värmebehandlingssteg 13 för svartlut tillagts till den i figur 1 visade lösningen efter det sista koncentrationssteget 3, varvid svartluten värmebehandlas vid ett tryck högre än atmosfärtrycket och en temperatur högre än koktemperaturen innan den matas till expansionskärlet 4. I denna utföringsform kan mängden avgående svavel regleras med hjälp av värmebehandlingstiden och -temperaturen, varvid avsvavlingen kan optimeras med hänsyn till svavelanhopningen i processen. Värmebehandlingen i sig är allmänt känd genom t.ex. FI-patentansökan 921444, vars innehåll anses ingå i denna beskrivning och har därför inte beskrivits närmare. Även i samband med en utföringsform av denna uppfinning kan ett kalciumhydroxidtvättsteg enligt figur 2 användas i stället för den separata avsvavlingsreaktorn.

Ritningen och beskrivningen ovan beskriver uppfinningen som ett exempel och uppfinningen är inte begränsad till enbart detta exempel. Väsentligt är att de i processen bildade luktgaserna införs i förbränningspannan för förbränning och de i förbränningspannan bildade svaveloxiderna neutraliseras genom användning av den i mesaugnen framställda kalciumoxiden, som tillförs förbränningspannan. Dessutom används kalciumoxiden från mesaugnen, eventuellt genom ett separat kalciumhydroxidsteg, som en kalciumhydroxidlösning för rökgasrening. Man bör inse att då förbränningspannan är en cirkulationspanna är avsvavlingen i förbränningspannan så effektiv att en separat fuktningsreaktor blir onödig. Om så önskas kan kalciumhydroxidlösningstvättsteget även i denna utföringsform användas till slutlig rening av rökgaserna.

Patentkrav

1. Förfarande för reglering av svavelhalten i en sulfatmassafabrik, i vilket förfarande svavel avlägsnas från svartlut i form av därifrån i samband med behandlingen av svartluten avgående svavelhaltiga luktgaser, vilka förbränns efter avskiljningen, k ä n n e t e c k n a t av att luktgaserna i samband med förbränningen av svartlut leds till förbränning i en förbränningspanna i massafabriken, att i en mesaugn framställd kalciumoxid tillförs förbränningspannan från mesaugnen i en sådan mängd att åtminstone de av luktgaserna bildade svavelföreningarna och kalciumoxiden reagerar till kalciumsulfid och -sulfat, varigenom de kan separeras från rökgaserna som torra dammliknande reaktionsprodukter.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att svavelföreningar som uppstått vid förbränning av luktgaser och efter förbränningspannan oreagerad kalciumoxid leds tillsammans med luktgaserna till en separat reaktor, där de fuktas med vatten, varvid den oreagerade kalciumoxiden reagerar med vattnet och bildar kalciumhydroxid, som in sin tur reagerar med de ännu oreagerade svaveloxiderna.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att kalciumoxid dessutom blandas i vatten för att bilda kalciumhydroxid, och de från förbränningspannan (7) kommande, svavelföreningar innehållande rökgaserna tillförs en gas-skrubber (11), där de tvättas med en kalciumhydroxidlösning.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att avsvavlingen i processen regleras genom att ett särskilt värmebehandlingssteg används vid behandlingen av svartlut, i vilket steg svartluten hålls vid en temperatur högre än under de tidigare behandlingsstegen och vid ett tryck högre än atmosfärtrycket en förutbestämd tid, varefter svartluten får svälla, så att en önskad mängd svavel kan avlägsnas från svartluten i form av luktgaser.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t av att förbränningspannan (7) är av typen rosteldad panna.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t av att förbränningspannan (7) är av typen cirkulerande fluidbäddpanna.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, kännetecknat av att förbränningspannan (7) är av typen fluidbäddpanna.



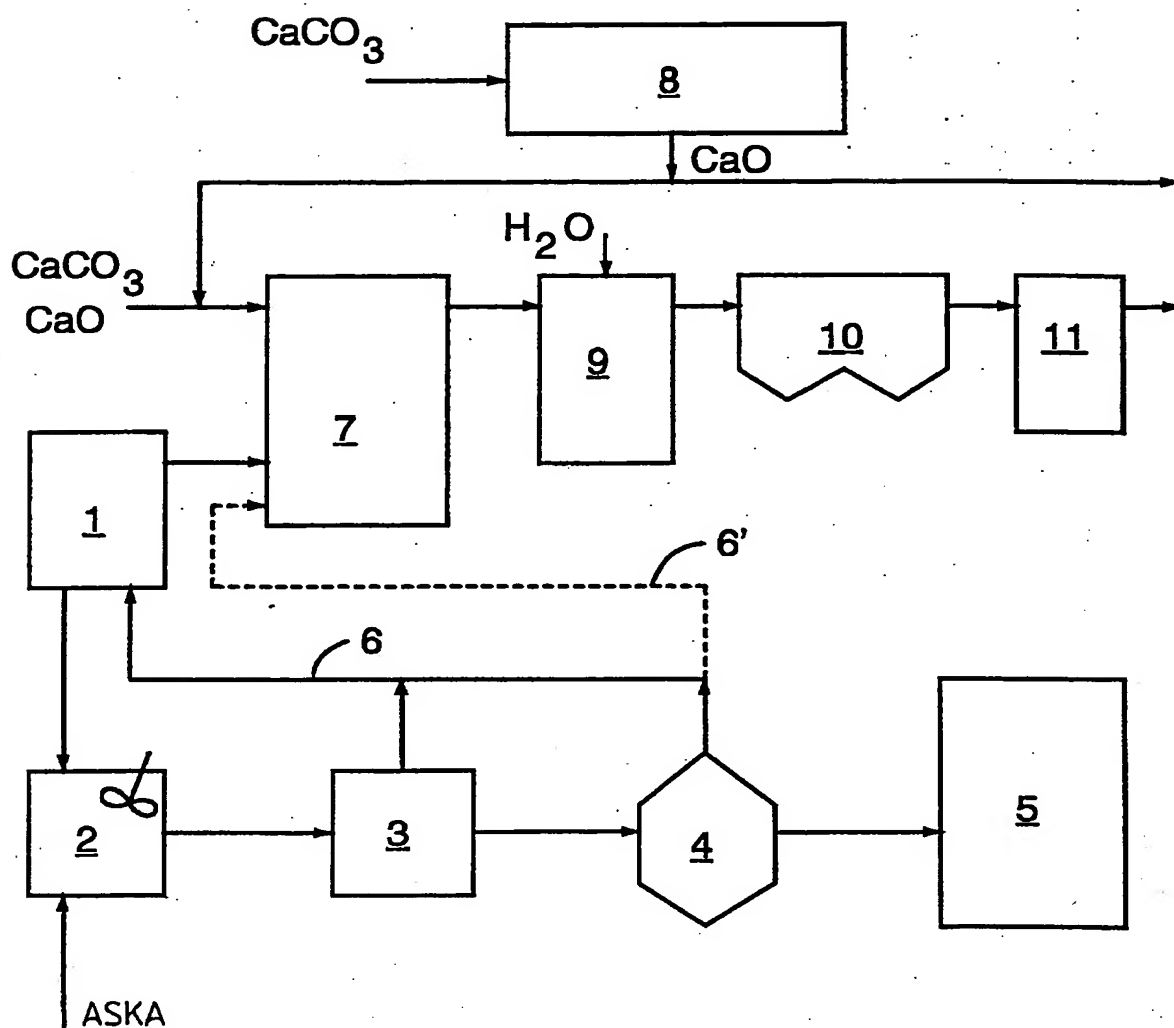
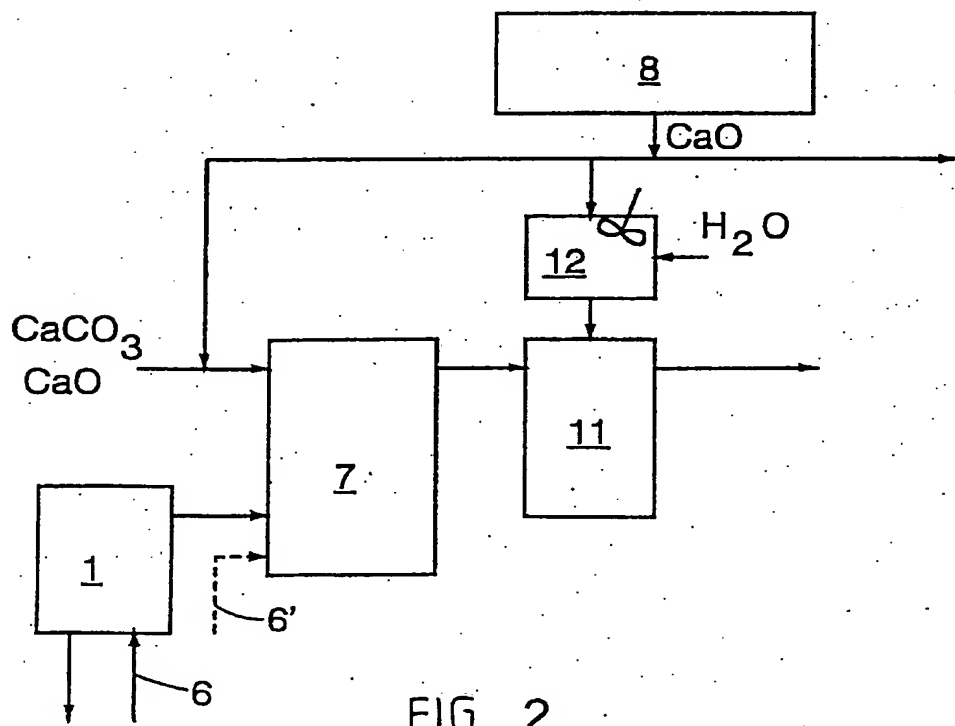
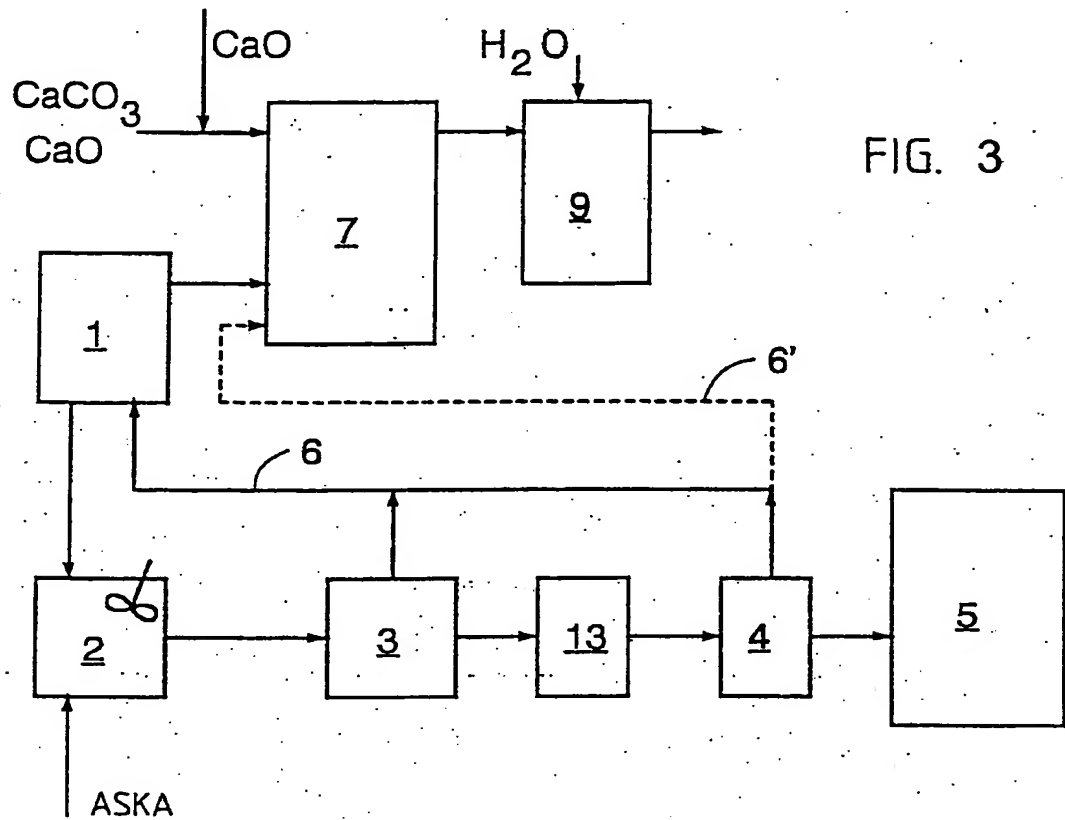


FIG. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**